

SILICONE RUBBER POWDER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP8109262
Publication date: 1996-04-30
Inventor(s): MORITA YOSHIJI; TANAKA MASARU; SASAKI ATSUSHI
Applicant(s):: TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD
Requested Patent: ☒ JP8109262
Application Number: JP19950219861 19950804
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/12 ; C08G77/16 ; C08G77/20 ; C08K5/54 ; C08L83/05 ; C08L83/06 ; C08L83/07
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a silicone rubber powder which is excellent in affinity with an org. resin or an org. solvent and imparts excellent impact resistance and antiblocking properties to an org. resin.
CONSTITUTION: The silicone rubber powder contains 5C or higher alkyl groups bonded to silicon atoms and optionally groups selected from among acrylic, epoxy, mercapto, amino, chloroalkyl, and alkenyl groups and has an average particle diameter of 0.1-200 μ m.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109262

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 30 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/12	NUG			
77/16				
77/20	NUG			
C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 83/05	L R P			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-219861

(71) 出願人 000110077

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 8 月 4 日

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 3 番 16 号

(31) 優先権主張番号 特願平6-216505

(72) 発明者 森田 好次

(32) 優先日 平 6 (1994) 8 月 18 日

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 田中 賢

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンゴム粉末およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が優れ、有機樹脂に優れた耐衝撃性および耐ブロッキング性を付与するシリコンゴム粉末を効率よく製造する。

【構成】 C 以上のケイ素原子結合アルキル基を含有し、その他任意の基として、アクリル基、エポキシ基等より選択される基を含有し、平均粒子径が 0. 1 ~ 2 0 0 μ m であるシリコンゴム粉末、および、(A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合ヒドロキシ基を含有するオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部、(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0. 1 ~ 1 0 0 0 重量部、(C) 一般式： $R^1 R^2 Si(OR^3)$ (3-1) で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物 0. 0 5 ~ 5 0 重量部および (D) 縮合反応用触媒 0. 0 0 0 1 ~ 2 0 重量部からなる液状シリコンゴム組成物を水中に分散させて平均粒子径が 0. 1 ~ 2 0 0 μ m である粒状物を形成した後、硬化させるシリコンゴム粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有することを特徴とする、平均粒子径が0.1～200μmであるシリコーンゴム粉末。

【請求項2】 炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群*

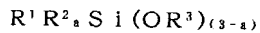
*から選択される少なくとも一種の基を含有することを特徴とする、平均粒子径が0.1～200μmであるシリコーンゴム粉末。

【請求項3】 表面が金属酸化物微粉末で被覆されたことを特徴とする請求項1または2記載のシリコーンゴム粉末。

【請求項4】 (A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合ヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～1000重量部、

(C)一般式：



(式中、R¹は炭素原子数5以上のアルキル基であり、R²はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、R³は炭素原子数4以下のアルキル基であり、aは0、1または2である。)

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05～50重量部および

0.0001～20重量部

(D)縮合反応用触媒

からなる液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて平均粒子径が0.1～200μmである粒状物を形成し※

※た後、この粒状物を硬化させることを特徴とする請求項1記載のシリコーンゴム粉末を製造する方法。

【請求項5】 (E)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～1000重量部、

(F)炭素原子数5以上のオレフィン、ケイ素原子結合アルケニル基と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物およびケイ素原子結合水素原子と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物

0.05～50重量部および

触媒量

(G)付加反応用触媒

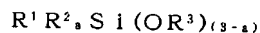
からなる液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて平均粒子径が0.1～200μmである粒状物を形成し

た後、この粒状物を硬化させることを特徴とする請求項1記載のシリコーンゴム粉末を製造する方法。

【請求項6】 (A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合ヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～1000重量部、

(C)一般式：

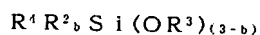


(式中、R¹は炭素原子数5以上のアルキル基であり、R²はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、R³は炭素原子数4以下のアルキル基であり、aは0、1または2である。)

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05～50重量部、

(H)一般式：



(式中、R²はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、R³は炭

素原子数4以下のアルキル基であり、 R^+ はアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される基であり、 b は0、1または2である。）

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05～50重量部および

0.0001～20重量部

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようなシリコーンゴム粉末は有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が乏しいという問題があった。このため、有機樹脂にシリコーンゴム粉末が均一に分散しなかったり、この樹脂に十分な耐衝撃性を付与することができなかったり、また、この樹脂からなるフィルムに十分な耐ブロッキング性を付与することができないという問題があった。本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が優れ、有機樹脂に優れた耐衝撃性および耐ブロッキング性を付与することができるシリコーンゴム粉末、および、このシリコーンゴム粉末を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、①炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する、平均粒子径が0.1～200 μ mであるシリコーンゴム粉末、および、②炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基を含有する、平均粒子径が0.1～200 μ mであるシリコーンゴム粉末に関する。

【0006】はじめに、①のシリコーンゴム粉末を詳細に説明する。①のシリコーンゴム粉末は炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有することを特徴とする。このアルキル基は、例えば、シリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していたり、このシリコーンゴム粉末中に遊離状態で含有されている有機ケイ素化合物中のケイ素原子に化学結合していることができるが、特に、このシリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していることが好ましい。このアルキル基としては、例えば、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基が挙げられ、特に、炭素原子数6以上のアルキル基であることが好ましく、また、実用的には炭素原子数30以下のアルキル基であることが好ましい。

【0007】次に、②のシリコーンゴム粉末を詳細に説明する。②のシリコーンゴム粉末は炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、

(D)縮合反応用触媒

からなる液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて平均粒子径が0.1～200 μ mである粒状物を形成した後、この粒状物を硬化させることを特徴とする請求項2記載のシリコーンゴム粉末を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコーンゴム粉末およびその製造方法に関し、詳しくは、有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が優れ、有機樹脂に優れた耐衝撃性および耐ブロッキング性を付与することができるシリコーンゴム粉末、および、このシリコーンゴム粉末を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコーンゴム粉末は化粧品、塗料、インキ、有機樹脂等の有機質充填材として使用されており、特に、熱可塑性有機樹脂や熱硬化性有機樹脂に耐衝撃性を付与するための可撓性付与材や有機樹脂フィルムに耐ブロッキング性を付与するための表面潤滑材として使用されている。このシリコーンゴム粉末としては、例えば、ジオルガノシロキサンプロックを10重量%以上含有する直径5mm以下のシリコーンゴム粉末（特開昭59-68333号公報参照）、一分子中に少なくとも1個の不飽和炭化水素基を含有するエポキシ化合物を遊離状態で含有するか、または、シリコーンゴムに化学結合する粒子径1mm以下のシリコーンゴム粉末（特開昭64-56735号公報参照）、エポキシ基、アルケニル基、アミノ基およびメルカプト基からなる群から選択される基を含有する有機ケイ素化合物を遊離状態で含有するか、または、シリコーンゴムに化学結合する粒子径1mm以下のシリコーンゴム粉末（特開昭64-70558号公報参照）、0.5～80重量%のシリコーン油を含有する平均粒子径0.1～20000 μ mのシリコーンゴム粉末（特開昭64-81856号公報参照）、ケイ素原子にアルコール性水酸基を間接的に化学結合するシリコーンゴム粉末（特開平3-250050号公報参照）が提案されている。

【0003】また、シリコーンゴム粉末を製造する方法としては、例えば、シリコーンゴムをグラインダー等の粉碎機により粉末化する方法、液状シリコーンゴム組成物を熱風中に噴霧して硬化する方法（特開昭59-68333号公報参照）、液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて粒状物を形成した後、この粒状物を硬化させる方法（特開昭62-243621号公報および特開昭63-202658号公報参照）が提案されている。

メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基を含有することを特徴とする。このアルキル基は、例えば、シリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していたり、このシリコーンゴム粉末中に遊離状態で含有されている有機ケイ素化合物中のケイ素原子に化学結合していることができるが、特に、このシリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していることが好ましい。このアルキル基としては、前記と同様のアルキル基が例示され、特に、炭素原子数6以上のアルキル基であることが好ましく、実用的には炭素原子数30以下のアルキル基であることが好ましい。また、アクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基は、例えば、このシリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していたり、このシリコーンゴム粉末中に遊離状態で含有されている有機ケイ素化合物中のケイ素原子に化学結合していることができるが、特に、このシリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位中のケイ素原子に化学結合していることが好ましい。このアクリル基としては、例えば、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基が挙げられ、このエポキシ基としては、例えば、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が挙げられ、このメルカプト基としては、例えば、2-メルカプトエチル基、3-メルカプトプロピル基が挙げられ、このアミノ基としては、例えば、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基が挙げられ、このクロロアルキル基としては、例えば、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基が挙げられ、このアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基が挙げられる。これらの基の中でもアクリル基、エポキシ基およびアルケニル基が好ましく、特に、アクリル基としては3-メタクリロキシプロピル基が好ましく、エポキシ基としては3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましく、アルケニル基としてはビニル基、アリル基が好ましい。

【0008】①および②のシリコーンゴム粉末の平均粒子径は0.1~200 μ mの範囲内である。これは、平均粒子径が0.1 μ m未満であるシリコーンゴム粉末を製造することが困難であり、また、これが200 μ mをこえるシリコーンゴム粉末を有機樹脂中に均一に分散することが困難であるからである。また、これらの形状としては、例えば、真球状、球状、扁平球状、不定形状が挙げられ、特に、有機樹脂や有機溶剤に均一に分散することができることから、真球状、球状であることが好ま

しい。また、これらの硬度は限定されないが、特に、有機樹脂に優れた耐衝撃性および耐ブロッキング性を付与することができ、また、有機樹脂フィルムの変動により、このフィルム表面に擦り傷を生じさせないためには、これらのJIS A硬度が10~95の範囲内であることが好ましく、特に、これが20~90の範囲内であることが好ましい。

【0009】また、①および②のシリコーンゴム粉末の有機樹脂や有機溶剤に対する分散性や吸油性を向上させるため、この表面を金属酸化物微粉末で被覆してもよい。この金属酸化物微粉末としては、例えば、コロイダルシリカ等の金属酸化物ゾル、ヒュームドシリカ、ヒュームド酸化チタンが挙げられる。

【0010】このようなシリコーンゴム粉末を製造する方法としては、例えば、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有するシリコーンゴムをグラインダー等の粉碎機により粉末化する方法、特開昭59-68333号公報に記載された方法に従って、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する液状シリコーンゴム組成物を熱風中に噴霧して硬化する方法、特開昭62-243621号公報または特開昭63-202658号公報に記載された方法に従って、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させることにより粒状物を形成した後、この粒状物を硬化させる方法、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基を含有するシリコーンゴムをグラインダー等の粉碎機により粉末化する方法、特開昭59-68333号公報に記載された方法に従って、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基を含有する液状シリコーンゴム組成物を熱風中に噴霧して硬化する方法、特開昭62-243621号公報または特開昭63-202658号公報に記載された方法に従って、炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基とアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも一種の基を含有する液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させることにより粒状物を形成した後、この粒状物を硬化させる方法が挙げられる。これらのシリコーンゴム粉末の製造方法の中でも、有機樹脂や有機溶剤に対する分散性が特に優れた球状のシリコーンゴム粉末を製造することができることから、特開昭62-243621号公報または特開昭63-202658号公報に記載された方法が最も好ましい。

【0011】次に、本発明のシリコーンゴム粉末を製造する方法を詳細に説明する。本発明の製造方法は、

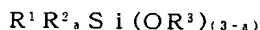
7

8

(A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合ヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部、

(C)一般式：



(式中、 R^1 は炭素原子数5以上のアルキル基であり、 R^2 はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、 R^3 は炭素原子数4以下のアルキル基であり、 a は0、1または2である。)

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05~50重量部および

(D)縮合反応用触媒

0.0001~20重量部

からなる液状シリコーンゴム組成物①、

(E)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部、

(F)炭素原子数5以上のオレフィン、ケイ素原子結合アルケニル基と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物およびケイ素原子結合水素原子と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物

0.05~50重量部および

(G)付加反応用触媒

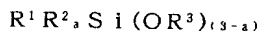
触媒量

からなる液状シリコーンゴム組成物②、または、

(A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合ヒドロキシル基を含有するオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~1000重量部、

(C)一般式：

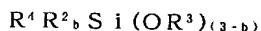


(式中、 R^1 は炭素原子数5以上のアルキル基であり、 R^2 はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、 R^3 は炭素原子数4以下のアルキル基であり、 a は0、1または2である。)

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05~50重量部、

(H)一般式：



(式中、 R^2 はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、 R^3 は炭素原子数4以下のアルキル基であり、 R^4 はアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される基であり、 b は0、1または2である。)

で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物

0.05~50重量部および

0.0001~20重量部

(D)縮合反応用触媒

からなる液状シリコーンゴム組成物③を水中に分散させて平均粒子径が0.1~200 μ mである粒状物を形成した後、この粒状物を硬化させることを特徴とする。

【0012】(A)成分のオルガノポリシロキサンは①または③の液状シリコーンゴム組成物の主剤もしくは架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合

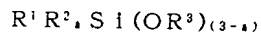
ヒドロキシル基を含有する。このヒドロキシル基の結合位置は限定されないが、反応性が良好であることから、分子鎖末端であることが好ましい。(A)成分中のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、

トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。(A)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。(A)成分としては、例えば、これらの分子構造の単独重合体、これらの分子構造の共重合体、および、これらの重合体の混合物が挙げられる。また、(A)成分の25℃における粘度は限定されないが、実用的には5~10000センチポイズの範囲内であることが好ましく、特に、20~10000センチポイズの範囲内であることが好ましい。

【0013】(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、これらの液状シリコンゴム組成物の架橋剤もしくは主剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有する。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。(B)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられる。(B)成分としては、これらの分子構造の単独重合体、これらの分子構造の共重合体、および、これらの重合体の混合物が挙げられる。また、(B)成分の25℃における粘度は限定されないが、実用的には1~10000センチポイズの範囲内であることが好ましい。

【0014】(B)成分の配合量は、(A)成分または(E)成分100重量部に対して0.1~1000重量部の範囲内であり、特に、0.1~50重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(B)成分が(A)成分または(E)成分100重量部に対して0.1重量部未満であると、得られる組成物が硬化しなくなるためであり、また、これが1000重量部をこえると、得られるシリコンゴム粉末の機械的強度が著しく低下するためである。

【0015】(C)成分は、縮合反応によりシリコンゴム粉末に炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を導入するための成分であり、一般式：



で表される有機ケイ素化合物もしくはその部分加水分解縮合物である。上式中、 R^1 は炭素原子数5以上のアルキル基であり、前記と同様のアルキル基が例示される。また、上式中、 R^2 はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、このアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、 R^3 は炭素原子数4以下のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙

げられ、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、 a は0、1または2である。

【0016】このような(C)成分としては、例えば、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルメチルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、ヘプチルメチルジメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、メチルノニルジメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、ノナデシルトリメトキシシラン等の有機ケイ素化合物、および、これらの有機ケイ素化合物の部分加水分解縮合物が挙げられる。本発明の製造方法では、これらの有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物を単独もしくは2種以上混合して配合することができる。

【0017】(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.05~50重量部の範囲内であり、特に、0.05~15重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(C)成分が(A)成分100重量部に対して0.05重量部未満であると、得られるシリコンゴム粉末の有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が著しく低下するためであり、また、これが50重量部をこえると、得られるシリコンゴム粉末の機械的強度が著しく低下するためである。

【0018】(D)成分の縮合反応用触媒は、①または③の液状シリコンゴム組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、ジ-n-ブチル錫ジアセテート、ジ-n-ブチル錫ジ-2-エチルヘキソエート、n-ブチル錫トリ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジオクトエート、オクテン酸錫、ラウリル酸錫、カプリル酸第一錫、ナフテン酸錫、オレイン酸錫等の錫系触媒；テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、エチレングリコールチタネート等の有機チタン酸エステル化合物；ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタン、ジイソプロポキシビス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセト酢酸メチル)チタン、ジメトキシビス(アセト酢酸メチル)チタン、ジブトキシビス(アセト酢酸エチル)チタン、ナフテン酸チタン等のチタン系触媒；スタノオクテン酸第2鉄、オクテン酸鉛、ラウリン

酸鉛、オウテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクテン酸鉄、オクテン酸鉛等の金属の有機酸塩系触媒；*n*-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン系触媒；塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金黒、白金担持のシリカ等の白金系触媒が挙げられる。本発明の製造方法においては、これらの縮合反応用触媒を単独もしくは二種類以上混合して配合することができる。

【0019】(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.0001~20重量部の範囲内であり、特に、0.0001~10重量部の範囲内が好ましい。また、(D)成分が錫系触媒、チタン系触媒、金属の有機酸塩系触媒、または、アミン系触媒である場合には、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部の範囲内が好ましく、また、(D)成分が白金系触媒である場合には、(A)成分100重量部に対して0.0001~1重量部の範囲内が好ましい。

【0020】(E)成分のオルガノポリシロキサンは、②の液状シリコーンゴム組成物の主剤もしくは架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有する。このアルケニル基の結合位置は限定されないが、反応性が良好であることから、分子鎖末端であることが好ましい。(E)成分中のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。また、(E)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。(E)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。(E)成分としては、例えば、これらの分子構造の単独重合体、これらの分子構造の共重合体、および、これらの重合体の混合物が挙げられる。また、(E)成分の25℃における粘度は限定されないが、実用的には5~100000センチポイズの範囲内であることが好ましく、特に、20~10000センチポイズの範囲内であることが好ましい。

【0021】(F)成分は、付加反応によりシリコーンゴム粉末に炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を導入するための成分であり、炭素原子数5以上のオレフィン、ケイ素原子結合アルケニル基と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物およびケイ素原子結合水素原子と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。この炭素原子数5以上のオレフィンとしては、例え

ば、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセンが挙げられ、特に、 α -オレフィンであることが好ましい。また、このケイ素原子結合アルケニル基と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルキル基を含有する有機ケイ素化合物としては、例えば、ペンチルジメチルビニルシラン、ヘキシルジメチルビニルシラン、オクチルジメチルビニルシラン、ノニルジメチルビニルシラン等のシラン化合物、1-ペンチル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1-ヘキシル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1-ヘプチル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1-オクチル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ジシロキサン等のシロキサン化合物が挙げられる。また、このケイ素原子結合水素原子と炭素原子数5以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有する有機ケイ素化合物としては、例えば、ペンチルジメチルシラン、ヘキシルジメチルシラン、オクチルジメチルシラン、ノニルジメチルシラン等のシラン化合物、1-ペンチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-ヘキシル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-ヘプチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-オクチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等のシロキサン化合物が挙げられる。これらの化合物を単独または2種以上混合して配合することができる。

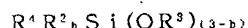
【0022】(F)成分の配合量は、(E)成分100重量部に対して0.05~50重量部の範囲内であり、特に、0.05~15重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(F)成分が(E)成分100重量部に対して0.05重量部未満であると、得られるシリコーンゴム粉末の有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が著しく低下するためであり、また、これが50重量部をこえると、得られるシリコーンゴム粉末の機械的強度が著しく低下するためである。

【0023】(G)成分の付加反応用触媒は、②の液状シリコーンゴム組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金黒、白金担持のシリカ等の白金系触媒が挙げられる。本発明の製造方法においては、これらの付加反応用触媒を単独もしくは二種類以上混合して配合することができる。

【0024】(G)成分の配合量は触媒量であり、実用的には(E)成分に対して(G)成分中の触媒金属が重量単位で0.01~500ppmの範囲内となる量であり、特に、これが0.1~100ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

【0025】(H)成分は、縮合反応によりシリコーンゴム粉末にアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミ

ノ基、クロロアルキル基またはアルケニル基を導入するための成分であり、一般式：



で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物である。上式中、 R^2 はフェニル基または炭素原子数4以下のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、 R^3 は炭素原子数4以下のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、 R^4 はアクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、クロロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選択される基であり、アクリル基としては、例えば、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基が挙げられ、エポキシ基としては、例えば、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が挙げられ、メルカプト基としては、例えば、2-メルカプトエチル基、3-メルカプトプロピル基が挙げられ、アミノ基としては、例えば、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基が挙げられ、クロロアルキル基としては、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基が挙げられる。これらの基の中でもアクリル基、エポキシ基およびアルケニル基が好ましく、特に、アクリル基としては3-メタクリロキシプロピル基が好ましく、エポキシ基としては3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましく、アルケニル基としてはビニル基、アリル基が好ましい。また、bは0、1または2である。

【0026】このような(H)成分としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロオプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルビニルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等の有機ケイ素化合物、および、これらの部分加水分解縮合物が挙げられる。本発明の製造方法では、これらの有機ケイ素化合物もしくはその部分加水分解縮合物を単独もしくは2種以上混合して配合することができる。

【0027】(H)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.05~50重量部の範囲内であり、特に、0.05~15重量部の範囲内であることが好まし

い。これは、(H)成分が(A)成分100重量部に対して0.05重量部未満であると、得られるシリコーンゴム粉末の有機樹脂に対する反応性が著しく低下するためであり、また、これが50重量部をこえると、得られるシリコーンゴム粉末の機械的強度が著しく低下するためである。

【0028】これらの液状シリコーンゴム組成物には、その他任意の成分として、この流動性を調節したり、得られるシリコーンゴム粉末の機械的強度を向上させるために、例えば、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、焼成シリカ、ヒュームド二酸化チタン等の補強性無機質充填材；粉碎石英、ケイ藻土、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、マイカ、炭酸マグネシウム等の非補強性無機質充填材；これらの表面をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラゼン、オルガノシロキサンオリゴマー、オルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物により疎水化処理してなる無機質充填材を配合することができる。これらの無機質充填材は単独もしくは2種類以上混合して配合することができる。

【0029】これらの液状シリコーンゴム組成物を調製する方法としては、例えば、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分、上記の(E)成分、(B)成分、(F)成分および(G)成分、または、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(H)成分および(D)成分、さらにその他任意の成分をプラネタリーミキサー、ロスミキサー等の攪拌装置により混合する方法が挙げられる。この液状シリコーンゴム組成物を調製する際、冷却下で混合することがより好ましい。

【0030】本発明の製造方法では、これらの液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させることにより、平均粒子径が0.1~200 μ mである粒状物を形成する。この液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて安定な粒状物を形成するためには、界面活性剤を使用することが好ましい。この界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリエチレングライコール、ポリプロピレングライコール、ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン系界面活性剤；ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デ

シルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は単独もしくは2種類以上混合して配合することができる。また、この液状シリコーンゴム組成物の硬化性を低下させないためには、この界面活性剤がノニオン系界面活性剤であることが好ましく、特に、HLBの値が10未満であるノニオン系界面活性剤とHLBの値が10以上であるノニオン系界面活性剤の2種類のノニオン系界面活性剤を併用することにより、シリコーンゴム粉末の平均粒子径をより小さくすることができる。

【0031】また、これらの液状シリコーンゴム組成物を水中に分散させて、平均粒子径が0.1~200 μ mである粒状物を形成する方法としては、例えば、コロイドミル、ホモゲナイザー、プロペラ式攪拌装置、コンビミックス、超音波攪拌装置等の従来公知の乳化機を用いることができる。水中の液状シリコーンゴム組成物の平均粒子径が0.1~200 μ mであることは、これらの装置に連動した粒径測定器により求められる。

【0032】次いで、この粒状物を硬化させることにより、平均粒子径が0.1~200 μ mであるシリコーンゴム粉末を調製することができる。この粒状物を硬化させる方法としては、例えば、この粒状物を室温下で放置する方法、この粒状物を加熱する方法が挙げられる。

【0033】また、シリコーンゴム粉末を水懸濁液から分離する方法としては、例えば、この懸濁液をオープン中で乾燥する方法、この懸濁液を冷風、温風ないしは熱風で乾燥する方法、この懸濁液を減圧下で乾燥する方法、さらには、この懸濁液にアルコール等の揮発性有機溶剤を添加して、水を置換した後、前記の方法により乾燥する方法が挙げられる。

【0034】また、このシリコーンゴム粉末の有機樹脂に対する分散性をさらに向上させるために、この表面を金属酸化物微粒子により被覆することが好ましい。この方法としては、シリコーンゴム粉末の水分散液中に金属酸化物ゾルを添加した後、水を除去する方法、シリコーンゴム粉末に金属酸化物粉末をメカノケミカル反応により被覆する方法が挙げられる。

【0035】本発明のシリコーンゴム粉末は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂等の有機樹脂やトルエン、キシレン、ミネラルスピリット、ケロシン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等の有機溶剤に対する親和性が優れているので、これを化粧品、塗料、インキ等の充填剤として用いることができ、また、熱可塑性有機樹脂や熱硬化性有機樹脂に耐衝撃性を付与するための可

撓性付与剤として用いることができる。さらに、本発明のシリコーンゴム粉末は有機樹脂フィルム、特に、ポリオレフィン樹脂フィルムに優れた耐ブロッキング性を付与することができ、特に、この有機樹脂フィルムが摺動した場合でも、このフィルム表面に擦り傷を生じ難くするための表面潤滑剤として用いることができる。

【0036】

【実施例】本発明のシリコーンゴム粉末、および、このシリコーンゴム粉末を製造する方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は25℃において測定した値である。また、シリコーンゴム粉末の特性は次の方法により測定した。

【シリコーンゴム粉末の硬度】液状シリコーンゴム組成物を25℃で約1日間放置して、厚さ約1mmのシリコーンゴムシートを作成した。このシリコーンゴムのJIS A硬度を測定するため、シリコーンゴムシートをウォーレス微小硬度計(H. W. Wallace社製)により、そのJIS A硬度を測定した。

【シリコーンゴム粉末の平均粒子径】シリコーンゴム粉末の平均粒子径を拡大倍率600倍の光学顕微鏡に連動した画像処理装置により算出した。

【シリコーンゴム粉末の構成単位】シリコーンゴム粉末をテトラエトキシシランとともにアルカリ触媒にて加水分解し、生成したシラン化合物をガスクロマトグラフィーにより定量して、シリコーンゴム粉末を構成するシロキサン単位を求めた。

【0037】また、シリコーンゴム粉末の有機樹脂や有機溶剤に対する親和性、有機樹脂の耐衝撃性、有機樹脂フィルム中への分散性、および、有機樹脂フィルムの耐ブロッキング性を測定することにより評価した。なお、これらの評価方法は次の通りである。

【有機樹脂の耐衝撃性】シリコーンゴム粉末を配合した有機樹脂組成物を射出成形して、JIS K7110に規定される1号試験片を作成した。この試験片を用いて、JIS K7110に規定された方法によりアイゾット衝撃試験して、この強度を測定した。

【有機樹脂フィルム中の分散性】上記の有機樹脂組成物により有機樹脂フィルムを作成して、ASTM-D-1003に準拠して、このフィルムを2枚重ねたときの曇り(ヘイズ)を測定した。

【有機樹脂フィルムのブロッキング性】上記の有機樹脂フィルムを2枚、その重なる面積が1cm \times 1cmとなるように重ねた後、これに1kgfの荷重をかけて1日間放置した。この有機樹脂フィルムを剥離試験して、この最大剥離強度を測定した。

【0038】【実施例1】分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。)100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロ

キサン(ケイ素原子結合水素原子当量=6.7)10重量部およびヘキシルトリメトキシシラン10重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(HLB=13.1)3重量部と純水120重量部との水溶液(約5℃)に投入し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(A)を調製した。このシリコーンゴム粉末(A)の諸特性を表1に示した。

【0039】[実施例2] 分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。)100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子当量=6.7)10重量部およびデシルトリメトキシシラン5重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにジブチル錫ジラウレート1重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(HLB=13.1)3重量部と純水120重量部との水溶液(約5℃)に投入し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(B)を調製した。このシリコーンゴム粉末(B)の諸特性を表1に示した。

【0040】[実施例3] 分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン単位の繰り返し結合数は平均3.3である。)100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子当量=6.7)10重量部およびヘキシルトリメトキシシラン10重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(HLB=13.1)3重量部と純水120重量部との水溶液(約5℃)に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成

物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(C)を調製した。このシリコーンゴム粉末(C)の諸特性を表1に示した。

【0041】[実施例4] 分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。)100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子当量=6.7)10重量部、ヘキシルトリメトキシシラン5重量部および3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(HLB=13.1)3重量部と純水120重量部との水溶液(約5℃)に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(D)を調製した。このシリコーンゴム粉末(D)の諸特性を表1に示した。

【0042】[実施例5] 分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。)100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子当量=6.7)10重量部、デシルトリメトキシシラン9重量部および3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(HLB=13.1)3重量部と純水120重量部との水溶液(約5℃)に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(E)を調製した。このシリコーンゴム粉末(E)の諸特性を表1に示した。

【0043】[実施例6] 分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。)

100重量部、粘度20センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部、ヘキシルトリメトキシシラン10重量部および3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(F)を調製した。このシリコーンゴム粉末(F)の諸特性を表1に示した。

【0044】〔実施例7〕分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。）100重量部、粘度20センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部、ヘキシルトリメトキシシラン2重量部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部およびビニルトリメトキシシラン3重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(G)を調製した。このシリコーンゴム粉末(G)の諸特性を表1に示した。

【0045】〔実施例8〕分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。）100重量部、粘度20センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部、デシルトリメトキシシラン3重量部および3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調

製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(H)を調製した。このシリコーンゴム粉末(H)の諸特性を表1に示した。

【0046】〔実施例9〕分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。）100重量部、粘度20センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部、デシルトリメトキシシラン5重量部および3-アミノプロピルトリメトキシシラン5重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(I)を調製した。このシリコーンゴム粉末(I)の諸特性を表1に示した。

【0047】〔比較例1〕分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。）100重量部および粘度20センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(J)を調製した。このシリコーンゴム粉末

(J)の諸特性を表1に示した。

【0048】〔比較例2〕分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシロキサン単位の繰り返し結合数は平均11である。）

100重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子当量=67）10重量部および3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2重量部を-5℃で均一に混合し、次いで、これにオクチル酸錫0.8重量部を速やかに混合して液状シリコーンゴム組成物を調製した。この液状シリコーンゴム組成物をポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル（HLB=13.1）3重量部と純水120重量部との水溶液（約5℃）に混合し、該組成物の平均粒子径が0.1~200μmとなるようにホモジナイザーにより

均一に乳化した後、純水240重量部に加えて液状シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温で1日間放置して該組成物を硬化させた後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム粉末(K)を調製した。このシリコーンゴム粉末(K)の諸特性を表1に示した。

【0049】〔比較例3〕メチルトリメトキシシランをアンモニア水中で加水分解して、これを水洗した後、実施例1と同様に乾燥して球状メチルシルセスキオキサン粉末(L)を調製した。このメチルシルセスキオキサン粉末(L)の諸特性を表1に示した。但し、硬度は測定不能であった。

【0050】

【表1】

	本 発 明							比 較 例				
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
シリコーンゴム粉末												
構成単位 (モル%)												
$C_5H_{13}SiO_{3/2}$	3.6	—	3.5	1.8	—	3.6	0.7	0.8	1.3	—	—	—
$C_{10}H_{21}SiO_{3/2}$	—	1.3	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—	—
$CH_3SiO_{3/2}$	19.0	19.4	18.8	19.1	19.2	18.9	18.9	19.2	18.1	19.7	20.1	100
$CH_2=C(CH_3)-O-C_3H_6SiO_{3/2}$	—	—	—	1.1	—	0.4	2.3	—	—	—	—	—
$CH_2=CHCH_2OC_3H_6SiO_{3/2}$	—	—	—	—	0.2	—	—	1.7	—	—	0.4	—
$NH_2C_3H_6SiO_{3/2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	—	—
$CH_2=CHSiO_{3/2}$	—	—	—	—	—	—	1.2	—	—	—	—	—
$(CH_3)_2SiO_{2/2}$	76.2	78.0	76.4	76.7	76.9	75.8	75.8	77.1	76.7	79.1	78.7	—
$(CH_3)_3SiO_{1/2}$	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.0	1.0	1.1	1.0	1.2	1.1	—
平均粒子径 (μm)	2.5	2.2	2.1	2.4	3.0	1.9	1.8	2.5	2.2	1.9	2.5	5.0
JIS A 硬度	68	71	35	62	66	71	68	72	71	71	68	—

【0051】〔応用例1〕ポリプロピレン樹脂（住友化学工業株式会社製；住友ノーブレンY101）100重量部とシリコーンゴム粉末（A）～（K）およびメチルシルセスキオキサン粉末（L）を各々10重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、これらを210℃で溶融混練して、12種のポリプロピレン樹脂組成物を調製し

た。これらのポリプロピレン樹脂組成物を220℃で射出成形して、JIS K 7110に規定される1号試験片を作成した。これらの試験片の衝撃強度を測定し、その結果を表2に示した。

【0052】〔応用例2〕ポリプロピレン樹脂（住友化学工業株式会社製；住友ノーブレンFK145）100

25

重量部、シリコーンゴム粉末(A)～(K)およびメチルシ
ルセスキオキサン粉末(L)を各々2重量部、2,6-ジ
-t-ブチル-p-クレゾール0.1重量部およびステ
アリン酸カルシウム0.01重量部をヘンシェルミキサ
ーで均一に混合した後、これを210℃で熔融混練し
て、12種のポリプロピレン樹脂組成物を調製した。こ
れらのポリプロピレン樹脂組成物を220℃で射出成形
しながら、ロールによりフィルムとし、さらに、これを
150℃にて二軸延伸して、厚さ30 μ mのポリプロピ
レン樹脂フィルムを作成した。これらのポリプロピレン
樹脂フィルムの曇りおよび剥離強度を測定し、その結果
を表2に示した。

【0053】

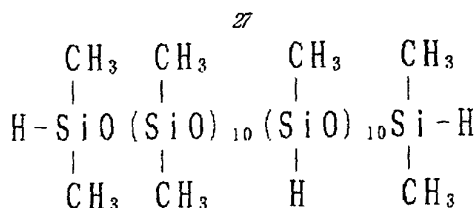
【表2】

26

シリコーンゴム粉末	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	なし
衝撃強度(kgf \cdot cm/cm ²)	2.2	2.1	2.3	2.2	2.5	1.9	2.3	2.2	2.1	1.7	2.2	1.7	1.8
曇り度 (%)	6	5	6	7	5	10	10	8	9	10	12	9	4
剥離強度 (kgf/cm ²)	25	20	30	30	25	35	30	25	30	35	40	45	200
フィルム表面の褶り傷	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無

【0054】【実施例10】分子鎖両末端ジメチルビニ
ルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基当
量=8000）50重量部および粘度20センチポイズ
である式：

【化1】



で表される分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体11重量部を均一に混合して組成物(I)を調製した。分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量=8000)50重量部、1-オクテン10重量部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(このジメチルポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して組成物(II)を調製した。この組成物(I)61重量部とこの組成物(II)60重量部を約5℃で均一に混合して、これを25℃の純水(電気伝導度=0.2μS/cm)200重量部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部からなる水中に速やかに乳化して、これをホモジナイザー(300kgf/cm²)を通して均一な液状シリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョン中の粒状物の平均粒子径は5μmであった。この水系エマルジョンを30℃で6時間放置して、この粒状物を硬化させることにより、シリコンゴム粉末の水懸濁液を調製した。ついで、この懸濁液を80℃で1時間加熱した後、スプレードライヤーにより乾燥して、平均粒子径5μmである球状のシリコンゴム粉末(M)を調製した。このシリコンゴム粉末(M)の諸特性を表3に示した。

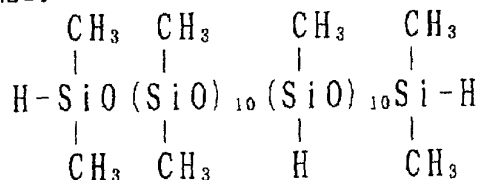
【0055】【実施例11】実施例10で調製したシリコンゴム粉末(M)100重量部とジメチルジクロロシランで表面処理された疎水性非晶質シリカ微粉末(表面のシラノール基密度=1.2個/100Å²、一次平均粒子径=16μm、比表面積=120m²/g)3重量部をヘンシェルミキサーにより1000rpmで20分間混合して、表面を疎水性非晶質シリカ微粉末で被覆したシリコンゴム粉末(N)を調製した。このシリコンゴム粉末(N)の諸特性を表3に示した。

【0056】【実施例12】実施例11において、疎水性非晶質シリカ微粉末の代わりにヘキサメチルジシラザンにより表面処理された疎水性酸化チタン微粉末(平均粒子径=0.04μm、比表面積=35m²/g)を8重量部用いた以外は実施例11と同様にして、疎水性酸化チタン微粉末で被覆したシリコンゴム粉末(O)を調製した。このシリコンゴム粉末(O)の諸特性を表3に示した。

【0057】【実施例13】分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量=8000)50重量部、粘度20センチポイズであ

る式:

【化2】



で表される分子鎖両末端ジメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体11重量部および1-デセン5重量部を均一に混合して組成物(III)を調製した。分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量=8000)50重量部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(このジメチルポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して組成物(IV)を調製した。この組成物(III)61重量部とこの組成物(IV)50重量部を約5℃で均一に混合して、これを25℃の純水(電気伝導度=0.2μS/cm)200重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部からなる水中に速やかに乳化して、これをホモジナイザー(300kgf/cm²)を通して均一な液状シリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョン中の粒状物の平均粒子径は4μmであった。この水系エマルジョンを30℃で6時間放置して、この粒状物を硬化させることにより、シリコンゴム粉末の水懸濁液を調製した。ついで、この懸濁液に非晶質シリカ微粉末(表面のシラノール基密度=4.2個/100Å²、一次平均粒子径=20μm、比表面積=200m²/g)5重量部を均一に分散させた後、これを80℃で1時間加熱した。その後、この水懸濁液を120℃のオープン中で乾燥して、表面を非晶質シリカ微粉末で被覆したシリコンゴム粉末(P)を調製した。このシリコンゴム粉末(P)の諸特性を表3に示した。

【0058】【比較例4】実施例10で調製した組成物(I)61重量部と実施例13で調製した組成物(IV)50重量部を5℃で均一に混合して、これを25℃の純水(電気伝導度=0.2μS/cm)200重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部からなる水中に速やかに乳化して、これをホモジナイザー(300kgf/cm²)を通して均一な液状シリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョン中の粒状物の平均粒子径は5μmであった。この水系エマルジョンを30℃で6時間放置して、この粒状物を硬化させることにより、シリコンゴム組成物の水懸濁液を調製した。ついで、この懸濁液を80℃で1時間加熱した後、スプレードライヤーにより乾燥して、平均粒子径5μmである球状のシリコンゴム粉末(Q)を調製した。このシリコンゴム

粉末(Q)の諸特性を表3に示した。

【0059】〔応用例3〕100mlのビーカー中にシリコーンゴム粉末(M)～(Q)を5g投入して、これに、ケロシンまたはデカメチルシクロペンタシロキサンを滴下しながらガラス棒により混合して、このガラス棒にシ*

*シリコーンゴム粉末が巻き付く様になるまでのケロシンまたはデカメチルシクロペンタシロキサンの添加量を吸油量として求めた。これらの結果を表3に示した。

【0060】

【表3】

	本 発 明				比較例
	M	N	O	P	Q
シリコーンゴム粉末					
平均粒子径 (μm)	5	5	5	4	4
J I S A 硬度	35	35	35	35	35
構成単位 (モル%)					
C ₈ H ₁₇ (CH ₃)SiO _{2/2} 単位	5.4	5.2	5.0	—	—
C ₁₀ H ₂₁ (CH ₃)SiO _{2/2} 単位	—	—	—	1.8	—
吸油量 (重量%)					
ケロシン	230	290	230	210	95
デカメチルシクロペンタシロキサン	250	320	310	240	120

【0061】

【発明の効果】本発明のシリコーンゴム粉末は有機樹脂や有機溶剤に対する親和性が優れ、有機樹脂、特に、ポリオレフィン樹脂に優れた耐衝撃性および耐ブロッケン

グ性を付与することできるという特徴がある。また、本発明の製造方法は、このようなシリコーンゴム粉末を効率よく製造できるという特徴がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 83/06
83/07

識別記号

LRQ

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 佐々木 淳

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内